

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520061151919

UDC_____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

激光等离子体飞行时间质谱仪用于地质
样品和人发样品直接分析中的研究

Study on Direct Analysis of Geological Samples and Hairs

by Laser Plasma Time-of-Flight

Mass Spectrometer

童庆国

指导教师姓名: 杭 伟 教授

专 业 名 称: 分析化学

论文提交日期: 2009 年 6 月

论文答辩时间: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论.....	1
1.1 飞行时间质谱仪概述.....	1
1.2 固体样品直接分析技术.....	5
1.3 本论文的研究背景及意义.....	8
参考文献.....	9
第二章 激光等离子体飞行时间质谱仪用于地质样品直接分析 ..	13
2.1 LP-TOF-MS 的结构及原理.....	13
2.2 LP-TOF-MS 的性能评价指标.....	17
2.3 LP-TOF-MS 中影响分析结果的主要因素.....	20
2.4 LP-TOF-MS 直接对地质样品的进行分析.....	28
参考文献.....	40
第三章 ICP-MS 在地质样品分析中的应用.....	44
3.1 电感耦合等离子体质谱 ICP-MS 概述.....	44
3.2 土壤样品的前处理及消解.....	49
3.3 ICP-MS 对土壤样品的中元素的测定.....	52
参考文献.....	55
第四章 激光等离子体飞行时间质谱仪用于单根人发样品直接分析	
- 方法初探.....	57
4.1 头发中微量元素研究简介.....	57
4.2 文献调研：青少年白发产生与微量元素的关系.....	58
4.3 ICP-MS 测定青年白发产生与微量元素关系.....	60
4.4 用 LP-TOFMS 测定单根人发中微量元素.....	62
参考文献.....	72
第五章 结 论.....	73

5.1 本课题取得的成果.....	73
5.2 本研究工作的不足之处.....	73
攻读硕士学位期间所获奖项.....	75
在学期间发表的论文.....	75
致 谢.....	77

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract (in Chinese)	I
Abstract (in English).....	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 The introduction of TOF-MS.....	1
1.2 The analytical techniques of direct solid sampling	5
1.3 The background and significance of this study	8
Reference	9
Chapter 2 Structure, principles and performance evaluation of LP-TOF-MS.....	13
2.1 Structure and principles of LP-TOF-MS.....	13
2.2 Performance evaluation of LP-TOF-MS	17
2.3 The main influence factors of LP-TOF-MS.....	20
2.4 Direct analysis of geological samples by LP-TOF-MS	28
Reference	40
Chapter 3 Analysis of geological samples by ICP-MS	44
3.1 Overview of ICP-MS.....	44
3.2 The pre-treatment for geological samples.....	49
3.3 ICP-MS determination of trace elements in geological samples	52
References	55
Chapter 4 Preliminary studies on direct analysis of hair samples by LP-TOF-MS	57
4.1 The introduction of trace elements in hair research	57
4.2 The literature research in juvenile white hair related to trace elements .	58
4.3 ICP-MS determination of trace elements in hair	60
4.4 Direct analysis of hair samples by LP-TOF-MS	62
References	72

Chapter 5 Conclusions and future work	73
5.1 Conclusions.....	73
5.2 The inadequacies of this study	73
The awards during master study.....	75
Publications during master study.....	75
Acknowledgement.....	76

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

近几年,激光离子源技术在分析化学中的应用得到了较大发展,并深深地吸引着研究者的目光,这方面的报道文章也越来越多。当聚集的激光束以足够的能量耦合在样品表面时,样品表面的物质被熔融、溅射和蒸发,局部样品受热原子化并被电离为离子,将电离的离子导入飞行时间质谱进行分析,这一技术叫做激光等离子体飞行时间质谱法,简称 LP-TOF-MS。

与固体溶解分析法相比,直接分析法能够节约大量的样品制备时间,特别是在固体样品难以溶解或溶解过程中所加试剂毒性很强的情况下,固体元素直接分析法具有其他方法无法比拟的优越性。另外,直接分析法免除了样品溶解过程中产生的污染和待测元素损失等问题,从而获得更加精确的实验结果。

激光与固体间的相互作用是一个复杂的过程,与激光波长、激光能量、激光脉冲宽度、激光光束形状和样品的物理化学性质如:样品的形态、均一性和样品的吸光度、热传导性等因素有关。因此,影响 LP-TOF-MS 分析检测的主要因素有:激光的功率密度,激光的波长,激光脉冲宽度,样品的物理化学性质,以及周围环境气体的性质和压力等情况的影响。在激光能量为 $10^9 \sim 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 时,几乎所有原子都被电离,而且不同元素的相对灵敏因子基本相同,都接近于 1。

本论文共分为五章:

第一章对飞行时间质谱仪做了较为详细的概述,介绍了几种常用的固体样品直接分析技术以及本课题的研究背景和意义;

第二章介绍了激光等离子体飞行时间质谱仪的结构、原理以及性能评价指标;激光等离子体飞行时间质谱仪用于地质样品的直接分析是本章的重点和核心,考察了激光功率密度、电离室气体气压、采样距离、仪器采样系统的采样模式等因素对分析结果的影响,对地质样品做了具体的检测,并证实了 LP-TOF-MS 是一种有效可行的用于地质样品检测的方法;对样品质谱图中的谱峰做了解析。

第三章介绍了电感耦合等离子体质谱对地质样品中部分元素的分析,进一步证实了激光等离子体飞行时间质谱检测的可靠性;

第四章介绍了激光等离子体飞行时间质谱对单根人发中微量元素的探究,考察了青少年白发与微量元素的关系,证明了 LP-TOF-MS 在微区分析方面的潜力;

第五章对利用激光等离子体飞行时间质谱仪所做工作进行了总结,对需要进一步开展的研究工作进行了展望。

关键词: 激光等离子体; 飞行时间质谱; 地质样品; 直接分析; 青少年白发

Abstract

In recent years, the laser ion source technology in analytical chemistry has been greatly developed, which is deeply attracted the attention of researchers, so that more and more applications in this area were reported. Focusing a short-pulse, high-fluence laser beam onto a sample surface will create an explosion that produces ions, atoms, clusters and particles for direct analysis by time-of-flight mass spectrometer. This analytical technology is known as laser plasma time-of-flight-mass spectrometry (LP-TOF-MS).

Solids elemental directly analysis has attracted great attentions due to it only needs little sample preparation, so it can save a large amount of time, especially when the samples are difficult to be dissolved or hazardous chemicals are commonly involved, it gets unique advantages over the other analysis techniques. What's more, solids elemental directly analysis can avoid the contamination from the dissolution process and the lost of elements needed to be analyzed, so the results will be more accurate.

Laser ablation and ionization of solids is a complex process that depends on the laser parameters (irradiance, wavelength, pulse width and the beam profile) and also on the physical and chemical properties of the various components present in the sample (morphology, homogeneity, absorption properties and surface orientation). Therefore, the main parameters affecting the performance of LP-TOF-MS results are as follows: laser irradiance, excitation wavelength, laser pulse duration, physical and chemical characteristics of the target material and its surface conditions, and the atmosphere. A laser irradiation flux of $10^9 \sim 10^{10} \text{W/cm}^2$ is a preferable laser power for the elemental analysis of solids because there is little fractional evaporation in this laser irradiance range.

This paper can be divided into five chapters. In chapter 1, the detailed summarization of the time-of-flight mass spectrometry, the analytical techniques of direct solid sampling and the background of this study are introduced. The principle

and structure of LP-TOF-MS are described in chapter 2. The main content of this chapter is the application of laser plasma time-of-flight mass spectrometer for direct analysis of geological samples. The influences of laser irradiance, pressure of the auxiliary gas, sampling distance and modes of the repelling system are studied. We have examined some geological samples. It was confirmed that LP-TOF-MS was a convenient technique for the simultaneous multi-element analysis of geological samples. The chapter 3 is about the experiments on ICP-MS. The preliminary studies on direct analysis of hair samples by LP-TOF-MS are depicted in chapter 4. We attempt to unveil the relation between content of microelements in the hair of juvenile poliosis. The last chapter is subjected in the conclusion and problems existed in this LP-TOF-MS study, and prospects of are advised at the end of this chapter.

Key Words: Laser plasma; Time-of-Flight Mass Spectrometry; Geological samples; juvenile poliosis

第一章 绪论

1.1 飞行时间质谱仪概述

飞行时间质谱 (Time-of-Flight Mass Spectrometry, TOFMS) 分析是利用动能相同而质-荷比不同的离子在恒定电场中运动, 经过恒定距离所需时间不同的原理对物质成分或结构进行测定的一种质谱分析方法, 飞行时间质谱分析技术的优点在于理论上对测定对象没有质量范围限制、分辨率高、极快的响应速度以及较高的灵敏度^[1]。目前 TOFMS 技术被应用于生命科学、分析化学、表面科学、原子物理学及工艺过程监控等诸多领域, 成为 20 世纪 90 年代以来应用最广的质谱分析技术之一。特别是在大通量、分析速度要求快的生物大分子分析中, TOFMS 成为唯一可以实现的分析手段, 例如与激光离子源联用或作为二维气相色谱的检测器等^[2]。

1.1.1 TOFMS 分析方法的基本原理

TOF-MS 分析方法的原理非常简单。样品在离子源中离子化后即被电场加速, 假设离子在电场方向上初始位移和初速度都为零, 所带电荷数为 q , 质量数为 m , 加速电场的电势差为 V , 则加速后其动能应为

$$mv^2 / 2q = eV \quad (1)$$

其中 v 为离子在电场方向上的速度。离子以此速度穿过负极板上的栅条, 飞向检测器。离子从负极板到达检测器的飞行时间 t , 就是 TOFMS 进行质量分析的判据。

在传统的线性式 TOFMS 离子沿直线飞行到达检测器, 而在反射式 TOFMS 中离子经过多电极组成的反射器后, 反向飞行到达检测器, 后者在分辨率方面优于前者。

1.1.2 TOF-MS 技术及应用的发展历程

以离子的飞行时间作为判据进行质量分析的创意, 是 Stephensen 在 1946 年提出来的。最初设计的是线性 TOFMS。离子的飞行时间与其质量的平方根成正比。与其他类型的质谱仪相比, 这种设计具有两个突出的优点: (1)到达检测器的所有离子都能在一张图谱中显示出来, 而不需要进行任何电压或电流的扫描,

这使快速测定成为可能同时对被测对象没有质量数的限制；(2)离子运动中没有经过筛选从而使离子源产生的离子绝大多数都可到达检测器，即离子传输效率很高，使高灵敏度成为可能。不过由此可能带来如下问题：离子在进入飞行区时的初始条件不可能完全一致，其产生的位置、时间、初始动能及初始速度方向的差异，都会造成飞行时间的延长或缩短，导致质谱峰扩宽，分辨率下降。很长一段时间，分辨率低成了阻碍飞行时间质谱技术发展的主要因素。此外时间信号的接收与处理技术落后也影响了 TOFMS 的应用^[3]。

20 世纪 80 年代中期以后生命科学的兴起和新药合成的迅速发展急需相应的质谱分析方法。传统的质谱方法在解决此类分析时面临两大困难：1) 少部分有机或大部分生物大分子样品用传统的电子或表面轰击的方式进行离子化，得不到谱图；2) 分析这些物质，利用一般的质谱仪灵敏度满足不了要求，而且对于质量巨大的分子，需要极高强度的磁场或电场。人们开始重新关注 TOFMS。TOF-MS 不必采用高强电场或磁场加上各种大分子离子化方法相继诞生，所以它在有机生物药学及簇物理学的领域的应用就成为一种必然。由于其每秒钟可以产生多达上万张的质谱图，也使其在工业生产的过程控制和在线监测方面的应用成为可能。因此，TOFMS 技术在沉寂数十年以后又表现出巨大的生机。

20 世纪 90 年代 TOF-MS 的应用开始活跃。在生物学领域，各种 MS-MS 联用技术使得分析内容不仅仅限于分子量的测定，而更倾向于分子的结构信息；氨基酸序列、糖基化位置等的确定。在基因组和蛋白组学的研究中 TOFMS 的地位举足轻重；在分析化学领域，TOFMS 可以做 GC 或 LC 或毛细管电泳的检测器；在工业生产中，TOFMS 可作为工艺过程控制的分析技术；在原子和分子物理学领域，TOFMS 可用于单分子和簇分子(或离子)反应动力学研究；在材料科学领域，TOF-MS 可用来做陶瓷、半导体、特种合金、聚酯等材料的表面成分分析，研究表面物理化学变化过程；TOFMS 与多种其他分析技术的联用也成为科学研究中的常用手段^[4]。

单从质量分辨率来看 50 多年以前 Cameron 等人报道的第一台成型的飞行时间质谱仪的分辨率仅有 2 左右；而目前采用激光基质辅助的反射型 TOF-MS 的分辨率可达 35,000 之高，其发展如此之快，应用如此之广，难怪有人称 20 世纪 90 年代是 TOF-MS 复兴的时代^[5]。

1.1.3 TOFMS 仪器技术进展

由于存在初始能量分散的问题,提高 TOFMS 分辨率一直是研究者和仪器制造商努力的目标,仪器技术的进展也主要围绕这一目标进行。

1.1.3.1 离子化技术的发展

最初 TOFMS 采用电子轰击的方法进行离子化。由电子枪产生的电子电离样品分子使其离解为离子,经加速形成离子束进入飞行区。这种方法可用于气、固、液体样品的分析。其缺点是:1) 离子化时间较长和一般离子的飞行时间数量级相近容易引起大的误差;2) 电子的电离及其进样方式,难以进行大分子样品的分析。目前这种离子化方式多用于小分子的分析。于是,新的电子发生方式如激光光电子枪也开始出现^[6]。

后来脉冲离子发生器应用逐步广泛。用于固体或液体样品的重离子轰击、等离子体解吸(PDMS)及二次离子质谱(SIMS)属于此列。目前脉冲激光技术应用最广,包括激光解吸(LD)、共振激光离子化(RI)以及生化分析中常用的基质辅助激光解吸(MALDI)等,适用于不同样品的分析。例如共振激光离子化可用于痕量金属元素的分析^[7];MALDI的优点在于:1)可获得高的灵敏度甚至能检测到离子化区的几个原子;2)对于热不稳定的生物大分子可实现无碎片离子化;3)对固体液体表面分析可以很好地控制离子化的位置或深度分析时间大大缩短。MALDI-TOFMS 已经成为基因组学和蛋白组研究的重要手段^[8,9],日本岛津公司的田中耕一也因为在此技术方面的贡献获得了诺贝尔化学奖的殊荣。

对于上述各种脉冲离子化方式而言,用 TOFMS 做检测器自然是一种最好的选择。因为每一次离子化都可以得到完整的图谱。但同时大量的研究也证明:TOFMS 与各种连续离子化方式如电晕放电^[10]、电喷雾离子化^[11]、离子喷雾^[12]、热喷雾^[13]等的组合也完全能够实现高灵敏度和中等分辨率的分析。

1.1.3.2 离子引出方式的发展

离子引出方式影响分辨率。研究者曾采用时间延迟聚焦(Time-lag Focusing)技术及表面解吸技术分别减少气体离子和固体表面离子的能量分布的影响^[14]。另一项重要的革新则是 1987 年发明的垂直引入技术,不仅提高离子传输效率还为各种离子源与飞行时间分析器相联提供一个通用接口^[15]。

1.1.3.3 离子飞行轨道的改进

分辨率低一度是制约 TOFMS 发展和应用的主要因素。70 年代初苏联科学家 Mamyrin^[16]发明的质量反射器 (Reflectron) 使 TOFMS 能量分布问题的解决有了重大突破。该技术成为 TOFMS 后来得以长足发展的契机。最初的反射器, 是由一组同心的薄板构成, 最后一极是一实心板, 中间用栅条隔开不同强度的电场。后来发现薄板和栅条的边缘效应引起电场的弯曲, 而且离子通过带电栅条时易发生溅射, 因此又设计了无栅反射器。同时为了进一步提高灵敏度和分辨率, 节省空间, 人们设计了多种新型的反射器如: 线性反射器、轴对称离子通道反射器、抛物线型反射器和多缝反射器。Cotter 等人研究的封端 End-Cap 反射型 TOFMS 可获得好的聚焦效果和高分辨率等等。这些结构的改变都能在某一方面改善反射器的性能, 但也存在各自的缺陷, 因此只能针对具体应用环境加以选择。

此外, 增加离子的飞行时间能够提高 TOFMS 的分辨率。增长飞行区的长度无疑是方法之一。最早的线性 TOFMS 的漂移管最长达 10 米。实际上最有效的方式是使离子在同一区间循环飞行, 由此出现了环形质量分析器^[17]和折叠式质量分析器^[18]。前者使离子绕环形道飞行数圈, 后者则采用多次反射使其往返飞行。现在人们仍通过改进飞行区的电场和离子光学器件设置的方法提高仪器分辨率, 分辨率提高的程度取决于离子在飞行区循环飞行的次数。

1.1.3.4 检测器的发展

目前, TOFMS 的检测器一般由微通道板 (Microchannel Plates) 和离子捕集器等组成。在分析大分子的时候, 由于离子飞行缓慢, 通常为了提高检测效率, 在检测器之前设置加速电场使离子加速以增加撞击力度。

1.1.3.5 信号记录与处理系统的发展

TOFMS 技术的复兴也归因于仪器记录系统和数据处理记录的发展。信号记录与处理系统的功能是记录每种离子飞行的起始和终止时间, 并根据其原理将时间信号还原为质量数, 并以图谱的方式反映出来。20 世纪 60 年代 TOFMS 多应用示波器记录信号, 响应较慢, 难以与快速扫描的四极杆质谱相比。到 70 年代相继出现了时间-数字转换器 (Time-to-digital Converters, TDCs) 和模拟数字变换器 (Analog-digital Converter, ADC) 等并沿用至今后来发展成为快速数字示波器积分瞬态记录仪 (Integral Transient Recorders) 也可以成功地应用于 MALDI-TOFMS。

研究表明 TDC (Time-to-digital Converter) 存在死时间和多个离子同时到达的问题, 影响仪器的性能^[19], PE 公司 ORTEC 开发 ADC 采样的 DSA (Digital Signal Average) 技术, 可以在一定程度上解决该问题, 信号采集系统的速度可达到 2-Gs 以上, 用于复杂体系的分析。

1.1.4 TOFMS 的应用前景

TOFMS 分析技术的优越性在于其高灵敏度、大质量范围和极快的检测速度。可以预见, 在 21 世纪的生命科学、原子与分子物理学、表面物理学、聚合物物理和化学材料科学、分析化学和生态学领域的发展中, TOFMS 都将发挥重要的作用。TOFMS 在材料中多种痕量元素的同时分析、工业生产监控和自动化生物制品、质量监控与气相色谱、液相色谱、电泳离子阱及其它质谱联用, 用于复杂体系分离分析等技术将成为研究和应用的热点。

1.2 固体样品直接分析技术

目前, 对固体样品进行检测分析的方法主要化学分析法和仪器分析法。化学分析法主要有重量法, 容量法, 滴定法^[20]; 一般要求先将样品溶解, 其过程繁琐, 技术要求高, 容易出错。近年来, 固体样品的直接分析方法越来越受到人们的关注。与固体溶解分析法相比, 直接分析法能够节约大量的样品制备时间, 特别是在固体样品难以溶解或溶解过程中所加试剂毒性很强的情况下, 固体元素直接分析法具有其他方法无法比拟的优越性。另外, 直接分析法免除了样品溶解过程中产生的污染和待测元素损失等问题, 从而获得更加精确的实验结果。

固体直接分析技术有: X 射线荧光光谱法 (XRF)、电弧和火花源原子发射光谱法 (Arc-AES, Spark-AES)、火花源质谱 (SSMS)、辉光放电质谱 (GDMS)、二次离子质谱 (SIMS)、激光诱导击穿光谱 (LIBS)、激光电离质谱 (LIMS) 和激光溅射电感耦合等离子体质谱法 (LA-ICP-MS) 等, 虽然它们的电离方式、分离方法和探测技术各不相同, 测量对象和进样方法也存在较大差异, 但是它们从不同侧面提供的信息都能为待测基体里某成分准确的定量分析提供帮助。

这些方法需要使用标准样品进行校准, 要寻找到与待测样品基体匹配的标准样品是比较困难的; 并且基于原子发射光谱法所得的谱图存在大量的干扰谱线, 背景噪声较高, 检出限有限。目前, 使用较广的固体样品的直接分析方法有: X

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库